

Abstract (Basic): EP 1077199 A2

NOVELTY - Calcium hydroxide with an average secondary particle diameter of 2 μm or less at a cumulative percentage of 50% by number in particle size distribution, with a BET specific surface area of 7-20 m^2/g , is surface treated with 0.1-10 wt.% of an anionic surfactant.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for:

- (1) a resin composition containing 0.1-100 pts.wt of highly pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$; and
- (2) a process for producing $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

An aqueous solution of water soluble calcium salt is added to an aqueous solution of alkali metal hydroxide in at least one equivalent ratio. The mixture is stirred and reacted at 30-90degreesC and aged at 40-120degreesC to synthesize $\text{Ca}(\text{OH})_2$. An aqueous solution of 0.1-10 wt.% of an anionic surfactant is added to the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at its solubility temperature or more than that, while stirring and surface treating $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Alternatively, calcium oxide is slaked to obtain slaked lime which is wet-pulverized. An anionic surfactant is added to the lime in water medium with stirring, and surface treatment is performed to obtain calcium hydroxide. The anionic surfactant can be added before pulverization and surface treatment can be performed along with pulverization.

USE - As heat stabilizer for resin composition.

ADVANTAGE - Calcium hydroxide when used in resin composition prevents formation of dioxin and corrosion of processing machine. It acts as an excellent heat stabilizer and antifungal additive.

pp: 11 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Process: Aging of aqueous solution of calcium salt and alkali metal hydroxide is performed for 0.1-2 hours at 40-80degreesC.

Preferred Properties: Calcium oxide is provided with 0.2 wt.% or less of silicon dioxide, 0.04 wt.% or less of alumina and 0.02 wt.% or less of ferric oxide during $\text{Ca}(\text{OH})_2$ preparation. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ has a particle size distribution of 0.1-1.5 microns and a BET specific surface area of 10-50 m^2/g . The average secondary particle diameter at a cumulative percentage of 90% by number in the particle size distribution is 8 microns or less.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-123071

(P 2 0 0 1 - 1 2 3 0 7 1 A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001. 5. 8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C08L101/00		C08L101/00	4G076
C01F 11/02		C01F 11/02	A 4J002
C08K 9/04		C08K 9/04	4J037
C09C 1/02		C09C 1/02	
3/08		3/08	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-201733 (P 2000-201733)
(22) 出願日 平成12年7月4日 (2000. 7. 4)
(31) 優先権主張番号 特願平11-232308
(32) 優先日 平成11年8月19日 (1999. 8. 19)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 391001664
株式会社海水化学研究所
福岡県北九州市八幡西区下畑町16番11号
(72) 発明者 宮田 茂男
福岡県北九州市八幡西区下畑町16番地11号
(74) 代理人 100086128
弁理士 小林 正明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水酸化カルシウムの製造方法および樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 1次粒子、2次粒子ともに微細であり、然も炭酸カルシウムへの変化を抑えた微粒子、高分散性、高純度水酸化カルシウムの製造方法、及び成形品外観、機械的強度、熱安定性、抗菌性、酸捕捉性等に優れた高分散性、高純度で白色性の高い水酸化カルシウム（酸捕捉剤）含有樹脂組成物の提供。

【解決手段】 100重量部の合成樹脂に、0.1～100重量部の累積50%の平均2次粒子径が2.0μm以下であり、BET比表面積が7～20m²/gであり、かつ0.1～10重量%のアニオン系界面活性剤で表面処理された高純度水酸化カルシウムを有効成分として含有することを特徴とする水酸化カルシウム含有樹脂組成物、および上記水酸化カルシウムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 100重量部の合成樹脂に、0.1～100重量部の累積50%の平均2次粒子径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、BET比表面積が $7\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ であり、かつ0.1～10重量%のアニオン系界面活性剤で表面処理された高純度水酸化カルシウムを有効成分として含有することを特徴とする水酸化カルシウム含有樹脂組成物。

【請求項2】 水酸化カルシウムが、累積50%の平均2次粒子径が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ であり、かつBET比表面積が $8\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1記載の酸捕捉剤含有樹脂組成物。

【請求項3】 水酸化カルシウムが、累積50%の平均2次粒子径が $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ であり、かつBET比表面積が $10\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ である請求項1記載の水酸化カルシウム含有樹脂組成物。

【請求項4】 水酸化カルシウムが、累積90%の平均2次粒子径が $8\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の水酸化カルシウム含有樹脂組成物。

【請求項5】 累積50%の平均2次粒子径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、BET比表面積が $7\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ であり、かつ0.1～10重量%のアニオン系界面活性剤により表面処理されている水酸化カルシウムを、カルシウムに対して当量以上の水酸化アルカリ金属を含有する水溶液に、攪拌下、水溶性カルシウム塩水溶液を加え、 $30^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ で反応させ、 $40^\circ\text{C}\sim 170^\circ\text{C}$ で熟成して水酸化カルシウムを合成した後、水酸化カルシウムに対し0.1～10重量%のアニオン系界面活性剤の水溶液を、アニオン系界面活性剤の溶解温度以上で、攪拌下に加えて表面処理して製造することを特徴とする水酸化カルシウムの製造方法。

【請求項6】 熟成が、0.1～2時間である請求項5記載の水酸化カルシウムの製造方法。

【請求項7】 累積50%の平均2次粒子径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、BET比表面積が $7\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ であり、かつ0.1～10重量%のアニオン系界面活性剤により表面処理されている水酸化カルシウムを、生石灰（酸化カルシウム）を消化して得られる消石灰を、湿式粉砕した後水媒体中で攪拌下にアニオン系界面活性剤を加えて表面処理するか、または湿式粉砕前にアニオン系界面活性剤を加えて湿式粉砕と同時に表面処理して製造することを特徴とする水酸化カルシウムの製造方法。

【請求項8】 生石灰が、二酸化ケイ素が0.2重量%以下、アルミナが0.04重量%以下であり、かつ酸化第2鉄が0.02重量%以下である請求項7記載の水酸化カルシウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、微粒子で、樹脂に

高度に分散する高純度の水酸化カルシウムの製造方法、及び該水酸化カルシウムを酸捕捉剤の有効成分として含有する水酸化カルシウム含有樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、ポリ塩化ビニルとかポリエチレン等の樹脂に、微粒子の高分散性、高純度の水酸化カルシウムを有効成分として添加することにより、加工とか燃焼時に樹脂とかゴミから発生する塩酸等の酸性物質を高収率で捕捉することにより、樹脂の熱安定剤として機能したり、ダイオキシン等の発生を防止したり、加工機械の腐蝕を防いだり、抗菌性を付与することを目的とする水酸化カルシウムを酸捕捉剤の有効成分として含有する水酸化カルシウム含有樹脂組成物に関する。更には、微粒子、高分散性、高純度水酸化カルシウムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の水酸化カルシウムは、1次粒子（結晶）が約 $1\sim$ 数 μm と大きく、然もこれらが強く凝集して大きな2次粒子（累積50%の平均2次粒子径が約 $4\sim 20\mu\text{m}$ ）を形成している。然も非常に不安定で、空気中の炭酸ガスと反応して、炭酸カルシウムに変化し易いという問題がある。従って、従来の水酸化カルシウムを樹脂に配合すると、極めて分散が悪い。例えば、フィルムに成形すると、フィルム表面はザラザラとなり、然もFeとかMn等の不純物が多いため、暗褐色等に着色する。更に、例えば、ポリ塩化ビニルから発生する塩化水素等の酸に対する反応性が、1次および2次粒子が大きいと、阻害される。このため、樹脂にその分多く配合する必要がある。配合量を多くすると、樹脂本来の物性を損ない、商品としての価値を著しく低下させる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の水酸化カルシウムの前記した問題を克服し、1次粒子、2次粒子ともに微細であり、然も炭酸カルシウムへの変化を抑えた微粒子、高分散性、高純度水酸化カルシウムの製造方法の提供を目的とする。さらに本発明は、成形品外觀、機械的強度、熱安定性、抗菌性、酸捕捉性等に優れた高分散性、高純度で白色性の高い水酸化カルシウム（酸捕捉剤）含有樹脂組成物の提供を目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、累積50%の平均2次粒子径が $2.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.5\sim 1.1\mu\text{m}$ で、且つBET比表面積が $7\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $8\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $9\sim 18\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $10\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ の水酸化カルシウムを、0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%、さらに好ましくは1～5重量%のアニオン系界面活性剤で表面処理した水酸化カルシウムの製造方法を提供する。さらに本発明は、カルシウムに対して当量以上の水酸化アルカ

リ金属を含有する水溶液に、攪拌下、水溶性カルシウム塩水溶液を加え、30℃～90℃、好ましくは40～90℃で反応させ、40～120℃、好ましくは40～80℃で、好ましくは約0.1～2時間熟成して水酸化カルシウムを合成した後、水酸化カルシウムに対し0.1～10重量%のアニオン系界面活性剤の水溶液を、アニオン系界面活性剤の溶解温度以上で、攪拌下に加えて表面処理する上記水酸化カルシウムの製造方法を提供する。本発明はさらに、二酸化ケイ素、アルミナ及び酸化第2鉄(Fe₂O₃)等の不純物含有量が少ない生石灰(酸化カルシウム)を消化して得られる消石灰を、湿式粉碎した後水媒体中で攪拌下にアニオン系界面活性剤を加えて表面処理するか、または湿式粉碎前にアニオン系界面活性剤を加えて湿式粉碎と同時に表面処理する上記水酸化カルシウムの製造方法を提供する。本発明はさらに、100重量部の合成樹脂に、0.1～100重量部、好ましくは0.2～50重量部、特に好ましくは0.5～20重量部の上記水酸化カルシウムを有効成分として含有する水酸化カルシウム含有樹脂組成物を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる水酸化カルシウムは、2次粒子が微粒子であることが必要であり、したがって1次粒子も微粒子であることが要求される。このことが、良好な成形品外観と機械的強度および高い酸捕捉性等の諸特性の向上を可能にする。1次粒子は、少なくとも平均粒子径が1μm以下、好ましくは0.5μm以下である。1次粒子の平均粒子径は、走査電子顕微鏡(SEM)法で測定される。2次粒子は、イソプロピルアルコール溶媒中で5分間超音波分散処理後、レーザー回析法で測定した粒度分布で決定される。2次粒子は、累積50%のみならず、累積90%の平均2次粒子径が8μm以下、さらには5μm以下であることが好ましい。

【0006】BET比表面積は、ほぼ1次粒子の大きさに対応する。BET比表面積が20m²/gを超えると、水酸化カルシウムが凝集し易くなると共に、樹脂の粘度が高くなり過ぎて混練、成形性を悪化させる。逆に7m²/g未満だと、1次粒子が大きくなり過ぎて酸捕捉性等の活性が低下する。

【0007】本発明で用いる水酸化カルシウムの製造は、次の二つの方法で実施できる。第一の製造法は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属の水溶液に攪拌下、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の水溶性のカルシウム塩水溶液をカルシウムに対し、当量以上、好ましくは1.1～1.3倍当量のアルカリ比で添加反応させた後、好ましくは約30～90℃、特に好ましくは約40～80℃で、約0.1～2時間加熱熟成後、アニオン系界面活性剤を添加、表面処理する方法により製造することができる。

【0008】第二の製造法は、高純度の天然石灰を焼成して得られる生石灰を水と好ましくは約60～90℃で

反応させて消石灰とし、好ましくはこれを湿式ボールミル粉碎する方法である。この場合、アルミナ、ジルコニア、ガラス等からなるボールの直径は約2mm以下、好ましくは0.5～2mmの物を用いることが好ましい。粉碎時間は機種に依って異なるが、約1～20時間である。表面処理は、粉碎処理前でも、粉碎処理後でもよい。ボールミル粉碎機としては、転動ボールミル、振動ボールミル、スクリー型、流通管型、攪拌槽型、アニユラー型等の攪拌ミル等を用い、バッチまたは連続処理する。粉碎処理前または後に、好ましくは100～500メッシュの篩を通し、粗い成分を除去する。高純度の生石灰としては、二酸化ケイ素が0.2重量%以下、特に好ましくは0.1重量%以下、アルミナが0.04重量%以下、特に好ましくは0.02重量%以下であり、かつ酸化第2鉄が0.02重量%以下、特に好ましくは0.01重量%以下であるものが好ましく使用される。

【0009】上記の二つの方法で製造された水酸化カルシウムの表面処理は、水に攪拌分散させた状態で、水酸化カルシウムの重量に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%のアニオン系界面活性剤を溶解した水溶液を、アニオン系界面活性剤が溶解する温度以上(約40℃)で加え、表面処理することにより実施できる。この後、慣用の濾過、水洗、乾燥、粉碎、分級等を適宜選択して使用できる。表面処理は、水酸化カルシウムの樹脂中での分散と、水酸化カルシウムの炭酸化による炭酸カルシウムへの変化抑制に有効である。そのため、表面処理した水酸化カルシウムが用いられる。炭酸カルシウムになると、酸捕捉性等の活性が著しく低下する。

【0010】本発明で使用する表面処理剤としては、アニオン系界面活性剤とかリン酸エステル等の水溶液で、水溶液中でアニオンとして作用するものを用いる。表面処理剤として好ましく用いられるものを例示すると、例えば、カプリル酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ベヘン酸ナトリウム等の、炭素数が約5以上の飽和または不飽和脂肪酸のアルカリ金属塩類；ラウリルアシッドフォスフェート、オレイルアシッドフォスフェート、ステアリルアシッドフォスフェートのアルカリ金属塩またはアミン塩等のリン酸エステル類；アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ等のスルホン酸塩類；アルキルエーテル硫酸塩、アルキルアリアルエーテル硫酸塩、アルキルアミド硫酸塩、アルキル硫酸塩等の硫酸塩類である。これ等の中でも特に好ましいのは、高級脂肪酸のアルカリ金属塩である。

【0011】本発明で用いられる樹脂としては、次のようなものが例示される。例えば、ポリエチレン、エチレンと他のα-オレフィンとの共重合体、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸エチルまたはアクリル酸メチルとの

共重合体、ポリプロピレン、ポリプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体、ポリブテン-1、ポリスチレン、スチレンとアクリロニトリル、エチレンとプロピレンジエンゴムまたはブタジエンとの共重合体、酢酸ビニル、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド等のハロゲン不含熱可塑性樹脂。

【0012】例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体、塩化ビニルとエチレンの共重合体、塩化ビニルとプロピレンの共重合体、塩化ビニルとスチレンの共重合体、塩化ビニルとイソブチレンの共重合体、塩化ビニルと塩化ビニリデンとの共重合体、塩化ビニルとスチレン及び無水マレイン酸との共重合体、塩化ビニルとスチレン及びアクリロニトリルとの共重合体、塩化ビニルとブタジエンの共重合体、塩化ビニルとイソプレの共重合体、塩化ビニルと塩素化プロピレンの共重合体、塩化ビニルと塩化ビニリデンおよび酢酸ビニルとの共重合体、塩化ビニルとアクリル酸エステルの共重合体、塩化ビニルとメタクリル酸エステルとの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルとの共重合体、塩化ビニルと各種ビニルエーテルとの共重合体等の含塩素熱可塑性樹脂。

【0013】例えば、フッ素ゴム、四フッ化エチレン・プロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、クロロブレンゴム、臭素化ブチルゴム等のハロゲン含有ゴム。

【0014】例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等の熱硬化性樹脂。上記樹脂中、特に好ましく用いられるのは、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の含ハロゲン樹脂とポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンである。本発明において、樹脂と水酸化カルシウムの混合混練方法には特別な制約は無く、両者を均一に混合し得る任意の混合手段を採用できる。例えば、一軸または二軸押出機、ロール、パンパリーミキサー等である。成形方法にも特別な制約は無く、樹脂の種類、所望成形品の種類等に応じて、それ自体公知の成形手段を任意に採用できる。例えば射出成形、インフレーションフィルム成形、T-ダイフィルム成形、カレンダー成形、押出し成形、ブロー成形、プレス成形、回転成形、シートフォーミング成形、トランスファー成形、積層成形、真空成形等である。

【0015】本発明の水酸化カルシウム含有樹脂は、水酸化カルシウム以外に、慣用の各種添加剤を、必要に応じて添加してもよい。例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、帯電防止剤、顔料、滑剤、発泡剤、充填剤、補強剤、架橋剤、加硫剤、熱安定剤、加工安定剤等を例示できる。熱安定剤としては、ステアリン酸亜鉛等の亜鉛の有機酸塩、ジベンゾイルメタン、

ステアロイルベンゾイルメタン、 β -ジケトン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸型ハイドロタルサイト類等の過塩素酸類、 C_{60} 型ハイドロタルサイト、ホスファイト等が例示できる。

【0016】本発明の水酸化カルシウム含有樹脂は、次の如き分野に利用できる。例えば、樹脂がポリ塩化ビニルの如き、ハロゲン含有樹脂の場合、加工時とか燃焼（焼却）時に発生する塩化水素等の酸性物質を捕捉・中和することにより、樹脂の熱安定剤とかダイオキシン発生抑制剤とか焼却炉の酸による劣化防止剤等に利用できる。例えば、ポリエチレンとかポリプロピレン製のゴミ袋とか食品等の包装材に使用して、ゴミ焼却時にゴミから発生するハロゲン化水素等の、酸性物質の捕捉によるダイオキシン発生の抑制に利用でき、また、食品包装材に配合することにより、抗菌性が発現し、鮮度保持機能を持った食品用包装材に利用できる。例えば、農業用フィルムに配合することにより、HALS（ヒンダードアミン系光安定剤）の農薬による活性劣化防止に利用できる。更に、例えばポリオレフィン中のチーグラ触媒とかメタロセン触媒残査の不活性化とハロゲン捕捉剤として利用できる。例えば、酢酸ビニル系樹脂の酢酸臭防止剤としても利用できる。例えばフッ素ゴム、臭素化ブチルゴム等の加硫剤または加硫促進剤としても利用できる。更には、FRPの増粘剤としても利用できる。

【0017】以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。以下の各例において、%は特に断りのない限り重量%を意味する。

【0018】

【実施例1】容量5リットルのステンレス製反応槽に、5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液（30℃）の2.08リットル（Caに対し、1.3当量のアルカリ）を入れ、攪拌下に2モル/リットルの塩化カルシウム水溶液（30℃）を約2分間で加え反応させた。反応物をガスコンロで加熱して、約45℃に昇温後、約20分間保持した。その後、10gのラウリン酸ソーダ（純度89%）を溶解した約200ミリリットル（約45℃）の水溶液（水酸化カルシウムの重量に対して、3重量%に相当）を攪拌下に加え、表面処理を行った。この後、濾過、水洗、乾燥（約120℃）してからアトマイザーで粉碎した。得られた粉末を、イソプロピルアルコールに超音波を使って、約5分間分散処理した後、セイシン製レーザー回析法粒度分布測定機により、2次粒子の粒度分布を測定した。その結果、累積10%、50%及び90%の平均2次粒子径は、それぞれ0.56 μ m、1.00 μ m、6.23 μ mであった。平均1次粒子径は約0.17 μ mであった。平均1次粒子径は、走査型電子顕微鏡法により測定した。ラウリン酸量は、試料を塩酸に溶解後、エーテル抽出し、乾燥する重量法で

測定した結果、2.1%であった。BET比表面積は $15\text{ m}^2/\text{g}$ であった。蛍光X線分析の結果、 SiO_2 、 Al_2O_3 共に0.01%以下であり、 Fe_2O_3 は0.003%であった。

【0019】ポリ塩化ビニル（信越化学、TK-1300）100重量部に、ジオクチルフタレート（DOP）50重量部、ステアリン酸亜鉛を0.2重量部、上記方法で製造した水酸化カルシウムを、50重量部それぞれ配合し、オープンロールで5分間混練（約 170°C ）し、厚さ約1mmのシートを作成した。目視で評価した結果、シートは白色で、水酸化カルシウムは良く分散していた。このシートから約0.7g切り取り、更に小さくハサミで切断したものをアルミナトレーに入れ、このトレーを直径20mm、長さ700mmのアルミナチューブに入れ、空気を約 $110\text{ ml}/\text{分}$ 流通下に 700°C まで昇温し、20分間維持する。この間に発生したHClを、0.2モル/リットルのNaOH水溶液50ミリリットルを入れた連続した3本のガス吸接管に吸収させた。吸収液を硝酸で中和後、過剰の硝酸銀を加え、チオシアン酸アンモニウムで逆滴定し、試料1g当たりの塩酸発生量を求めた。その結果、塩酸発生量は 30 mg/g で、塩酸捕捉率は90%であった。（水酸化カルシウムを含まない場合の塩酸発生量 291 mg/g から計算）。

【0020】

【実施例2】市販の約 900°C で焼成した高純度（ $\text{SiO}_2=0.014\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=0.007\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3=0.022\%$ ）生石灰120gを、温度約 70°C の水1リットルに入れ、約30分攪拌した。得られたスラリーを、200メッシュの篩を通した後、容量3リットルのボールミルに入れ、更に直径2mmのアルミナボール2.5kgを入れて10時間粉碎した。この処理物を、容量5リットルのステンレス製反応槽に、200メッシュの篩を通して移し、 60°C に加温後、攪拌下に、純度90%のステアリン酸ソーダ6.6gを溶解した水溶液 100 ml （約 60°C ）を加え、表面処理を行った。その後、濾過、乾燥、粉碎した。この物の粒度分布は累積10%、50%及び90%がそれぞれ $0.58\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3.90\text{ }\mu\text{m}$ であった。BET比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 、ステアリン酸含有量は3.2%であった。平均1次粒子径は約 $0.27\text{ }\mu\text{m}$ であった。 SiO_2 、 Al_2O_3 は共に0.01%以下であり、 Fe_2O_3 は0.002%であった。

【0021】この水酸化カルシウムを用いて、実施例1と同様にして塩酸の発生量を測定した。その結果、塩酸の発生量は 35 mg/g であり、塩酸捕捉率は88%であった。

【0022】

【比較例1】市販の消石灰（ $\text{SiO}_2=0.31\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=0.03\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3=0.08\%$ ）を実施例

1の方法で、3%量のラウリン酸ソーダにより表面処理を行った。その後、濾過、乾燥、粉碎した。この物の累積10%、50%及び90%の平均2次粒子径は $0.92\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.62\text{ }\mu\text{m}$ 、 $12.75\text{ }\mu\text{m}$ であった。平均1次粒子径は $0.52\text{ }\mu\text{m}$ であった。ラウリン酸の含有量は2.0%、BET比表面積は $4.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。この物を用いて、実施例1と同様にして塩酸の発生量を測定した。その結果、塩酸の発生量は 115 mg/g 、塩酸捕捉率は59%であった。

【0023】

【実施例3】実施例1で得られた、ラウリン酸ソーダで表面処理した水酸化カルシウム40重量部と低密度ポリエチレン（LDPE）60重量部を混合後、二軸押出機を用いマスターバッチを作成した。このマスターバッチ40重量部とLDPE60重量部を混合後、インフレーション法で厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ 、巾75cmのフィルムに成形した。このフィルムを目視で評価した結果、水酸化カルシウムの分散不良によるブツは全く無く、白色で、光沢、透明性共良好であった。引張強度及び伸びをJIS Z1702に基づいて測定した結果を表1に示す。

【0024】ゴミ袋（ポリエチレン製）とゴミ量及び都市ゴミ中の塩酸源含有量の関係は、それぞれ50g（1袋）、3kg、0.4% [Thomas et, al., Organohalogen Compound. 20, 367 (1994)] と言われている。そこで、上記方法で得られたポリエチレンフィルム（表面処理水酸化カルシウムを16%含有）50gと塩酸含有量12g（3kg \times 0.004）に相当する約20gのポリ塩化ビニルを、約 170°C で5分間、オープンロールで混練し、厚さ約1mmのシートを作成した。このシートを試料として、実施例1の要領で塩酸の発生量を測定した。塩酸発生量は 35.7 mg/g で、塩酸捕捉率は76%であった。（水酸化カルシウムを含有しないポリエチレン50gを用いた場合の塩酸発生量は 148 mg/g から計算）。

【0025】

【比較例2】比較例1で用いた市販の水酸化カルシウムに表面処理を施した物を、実施例3と同様にして低密度ポリエチレンのマスターバッチ（表面処理水酸化カルシウムを40%含有）を作成後、低密度ポリエチレンと、マスターバッチ：低密度ポリエチレン=40：60で混合し、インフレーション法で厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ のフィルム（表面処理水酸化カルシウムを16%含有）に成形した。このフィルムは表面がザラザラで、透明性が悪く、光沢が無く、褐色であった。このフィルム50gを使用して、実施例3と同じ配合比でポリ塩化ビニルと混練し、得られたシートについて塩酸発生量を測定した。その結果、塩酸発生量は 99 mg/g で、塩酸捕捉率は33%であった。

【0026】

【表1】フィルムの引張強度と伸び

10

20

30

40

50

例	破断点引張強度 (kg /cm ²)		伸び (%)	
	タテ	ヨコ	タテ	ヨコ
実施例 3	185	210	330	650
比較例 2	150	158	390	550
コントロール (ポリエチレン単独)	170	170	320	660

【0027】

【実施例4】4モル／リットルの水酸化ナトリウム水溶液1.1リットル(Caに対し1.1当量のアルカリ)が入った容量4リットルの容器を、約40℃で攪拌しつつ、1モル／リットルの塩化カルシウム水溶液2リットル(約40℃)を約5分間で全量加えた。その後、60℃に加熱し、20分間その温度で保持した後、3.4gのラウリン酸ソーダ(純度87%)を溶解した約60℃の温水溶液100ミリリットルを攪拌下に加えた。全量添加後、約5分間攪拌を継続(約60℃)して行った。その後、濾過、乾燥、粉碎した。この物のBET比表面積は12m²/g、平均1次粒子径は約0.22μm、実施例1と同じ方法で測定した粒度分布は累積10%、50%および90%の平均2次粒子径は、それぞれ0.56μm、0.99μm、4.53μmであった。実施例1と同様の方法で測定した表面処理剤の量は、ラウリン酸として1.6重量%であった。不純物としてのSiO₂とAl₂O₃は、それぞれ0.01%以下、Fe₂O₃=0.002%であった。

【0028】

【実施例5】実施例1と同様に、反応して得られたスラリーを容量5リットルのオートクレーブに入れ、120

ポリ塩化ビニル(信越化学TK-700)

ステアロイルベンゾイルメタン(SBM)

ステアリン酸亜鉛

ペンタエリスリトール

熱安定剤(水酸化カルシウム等)

を均一に混合後、オープンロールを使用し、165℃で3分間混練し、厚さ約1mmのシートを作成した。このシートを用いて、185℃に設定したギャオープンに入れ、熱安定性を評価した。その結果を表2に示す。

【比較例4】実施例6において、本発明の水酸化カルシウムの代わりに、表2に示す市販の水酸化カルシウムに表面処理したもの(4-1)、比較例3の方法で合成さ

10℃で2時間、水熱処理を行った。水熱処理したスラリーを取りだし、攪拌下に約60℃で、4.1gのオレイン酸ソーダ(純度90%)を溶解した、約100ミリリットルの温水溶液(約60℃)を攪拌下に加えた。全量添加後、約30分間攪拌を継続(約60℃)して行った。その後、濾過、乾燥、粉碎した。オレイン酸含有量を実施例1の方法で分析した結果、2.1重量%であった。平均1次粒子径は約0.33μmであった。累積10%、50%および90%の平均2次粒子径は、それぞれ0.42μm、1.05μm、3.26μmで、BET比表面積は8.1m²/gであった。不純物の量は、SiO₂とAl₂O₃が、それぞれ0.01%以下、Fe₂O₃=0.002%であった。

【0029】

【比較例3】実施例5において、表面処理を行わない以外は、実施例5と同様の処理を行った。その結果、生成物のBET比表面積は10m²/g、累積10%、50%および90%の平均2次粒子径は、それぞれ0.75μm、3.62μm、31.58μmであった。不純物量は、実施例5の場合とほぼ同じであった。

【0030】

【実施例6】次の処方の硬質ポリ塩化ビニル

100重量部

0.15重量部

0.3重量部

0.2重量部

1.0重量部

れた水酸化カルシウム(4-2)、塩ビ安定剤である、オクチルスズメルカプタイド(4-3)およびステアリン酸カルシウム(4-4)を用いた場合の評価結果を表2に示す。

【0031】

【表2】熱安定性試験

例	安定剤	分散性 ¹⁾	透明性 ²⁾	初期着色 ³⁾	熱安定性 (分) ⁴⁾
実施例 6-1	実施例1で得られた 水酸化カルシウム	良好	良好	なし	60
実施例 6-2	実施例2で得られた 水酸化カルシウム	良好	良好	なし	60
実施例 6-3	実施例4で得られた 水酸化カルシウム	良好	良好	なし	60
実施例 6-4	実施例5で得られた 水酸化カルシウム	極めて良好	良好	極めて良好	50
比較例 4-1	比較例1の 水酸化カルシウム	分散不良の白 いブツがある	不良	薄い赤黄色	45
比較例 4-2	比較例3の 水酸化カルシウム	分散不良の白 いブツがある	やや不良	なし	50
比較例 4-3	オクチルスズメルカ ブタイト	良好	良好	なし	20
比較例 4-4	ステアリン酸カルシ ウム	良好	良好	良好	40

【0032】注1および2) 下に黒い紙を置き、目視で評価

注3) ギャーオープンに入れる前のシートの目視で評価

ポリ塩化ビニル (信越化学TK-700)

ステアリン酸亜鉛

ジペンタエリスリトール

過塩素酸型ハイドロタルサイト

熱安定剤 (水酸化カルシウム等)

で、表3に示す熱安定剤 (酸捕捉剤) を配合し、均一に混合後、オープンロールを使用し、180℃で3分間混練し、厚さ約1mmのシートを作成した。このシートを用いて、185℃に設定したギャーオープンに入れ、熱安定性を評価した。その結果を表3に示す。熱安定剤に対する要求特性としては、無毒、安価で、かつ分散良好で、着色が少なく、黒化するまでの時間が長いことである。

【0034】

注4) シートが黒化するまでの時間

【0033】

【実施例7】次の処方

100重量部

0.4重量部

0.2重量部

0.02重量部

1.0重量部

【比較例5】実施例7において、熱安定剤として、本発明の水酸化カルシウムの代わりに、比較例1で用いた市販の水酸化カルシウムに表面処理したもの (5-1)、ステアリン酸鉛を用いた場合 (比較例5-2)、A型ゼオライトを用いた場合 (5-3) の評価結果を表3に示す。

【0035】

【表3】熱安定性試験

例	安定剤	分散性 ¹⁾	透明性 ²⁾	初期着色 ³⁾	熱安定性 (分) ⁴⁾
実施例 7-1	実施例1で得られた 水酸化カルシウム	良好	良好	なし	80
実施例 7-2	実施例2で得られた 水酸化カルシウム	良好	良好	なし	70
比較例 5-1	比較例1の 水酸化カルシウム	分散不良の白 いブツがある	不良	薄い赤黄色	50
比較例 5-2	ステアリン酸鉛	良好	やや不良	なし	50
比較例 5-3	A型ゼオライト	良好	不良	薄い赤黄色	40

【0036】注1および2) 下に黒い紙を置き、目視で評価

注3) ギャーオープンに入れる前のシートの目視で評価
注4) シートが黒化するまでの時間。

【0037】

【実施例8】実施例3で得られた、水酸化カルシウムのマスターバッチを用いて、インフレーション法で、厚さ40 μ mのフィルムを作成した。但し、ここでマスターバッチと低密度ポリエチレンとの配合比は5:95で行い、フィルム中の表面処理された水酸化カルシウムの含有量を2重量%にした。このフィルムを、タテ、ヨコ、それぞれ5cm \times 5cmに裁断し、フィルム密着法により、大腸菌と黄色ブドウ球菌について、35℃で、24

時間培養後の菌数の増減を測定し、抗菌性を評価した。その結果を表2に示す。

【0038】

20 【比較例6】比較例1で用いた、市販の水酸化カルシウムを表面処理したものを、低密度ポリエチレンに、重量比で40:60に混合後、実施例3と同様にしてマスターバッチを作成した。その後、マスターバッチ5重量部を低密度ポリエチレン95重量部と混合後、インフレーション法で厚さ40 μ mのフィルムを作成し、抗菌性を評価した。その結果を表3に示す。

【0039】

【表4】水酸化カルシウム配合低密度ポリエチレンフィルムの抗菌性

例	大腸菌		黄色ブドウ球菌	
	菌数/ml	滅菌率 (%)	菌数/ml	滅菌率 (%)
実施例8	5.5 $\times 10^5$	99.7	1.8 $\times 10^5$	98.6
比較例6	8.6 $\times 10^5$	46.3	5.6 $\times 10^4$	56.9
対照フィルム	1.6 $\times 10^6$	—	1.3 $\times 10^5$	—

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、酸捕捉剤である水酸化カルシウムが、樹脂中に微粒子状で高分散する。その結果、優れた成形品外観（白色、透明、光沢、表面平滑性等）と機械的強度を有する樹脂組成物を提供できる。然も該樹脂組成物は、ポリ塩化ビニル等が燃焼時に発生す

る塩酸等の酸性物質を、従来の水酸化カルシウムの約2倍の極めて高い捕捉率で高温まで捕捉できる。その結果、ダイオキシン等の有害物質の生成の抑制が期待される。更に、ポリ塩化ビニル等の含ハロゲン樹脂の熱安定剤として、あるいは抗菌剤として優れた性能を示す。

【手続補正書】

【提出日】平成12年7月17日（2000. 7. 17）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 水酸化カルシウムが、累積50%の平均2次粒子径が0.1 \sim 1.5 μ mであり、かつBET比表面積が8 \sim 15m²/gであることを特徴とする請求項

1 記載の水酸化カルシウム含有樹脂組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 4】 水酸化カルシウムが、累積 90% の平均 2 次粒子径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の水酸化カルシウム含有樹脂組成物。

フロントページの続き

F ターム (参考) 4G076 AA10 AB06 AB18 BA24 BF01
BF06
4J002 AC091 BB031 BB051 BB061
BB071 BB121 BB151 BB171
BB271 BC031 BC061 BD041
BD061 BD121 BF021 BG031
CC031 CD001 CF001 CF211
CH001 CH041 CK021 CL001
DE066 FB086 FB236
4J037 AA10 CB09 CB21 CB22 DD05
DD07 EE02 EE29 EE43 FF15
FF21 FF24 FF26